

3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒド
ラチッドの製法

特 願 昭 36-40001

出 願 日 昭 36.11. 9

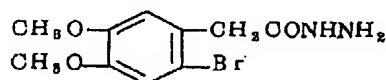
発 明 者 出願人と同じ

出 願 人 亀谷哲治

東京都北区赤羽台1の1 公団住宅8の202
梅沢方

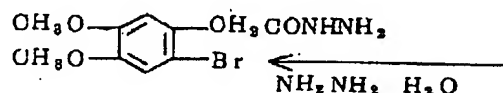
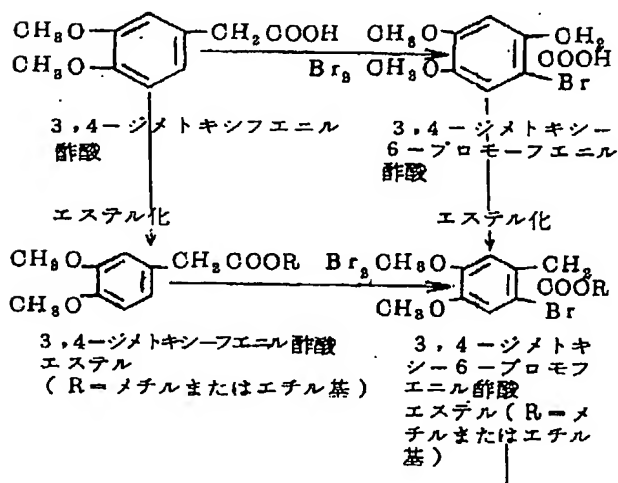
発明の詳細な説明

本発明は下記の構造を有する文献未知の新規化合物の製法に関し、その目的とするところは抗癌性を有する本化合物を合成することにある。



本発明は次の如くにして構成される。即ち3, 4-ジメトキシフェニル酢酸を出発原料としこれに臭素を反応をせしめてブロム化し、さらにエステル化して3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸メチル（又はエチル）エステルとなす。あるいは前記出発物質をまずエステル化し、ついでブロム化して3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸メチル（またはエチル）エステルを得る。ついでこれにヒドラジンヒドレートに反応せしめて対応するヒドラチッドを得る。

上述の反応を式で示すと下記のごとくである。



3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒド
ラチッド

以下実施例にて本発明を詳細に説明する。

実施例 1

3, 4-ジメトキシフェニル酢酸 3 g を酢酸に溶解し、これに臭素 3 g を酢酸 12 g に溶かした溶液を攪拌下に滴下し、約 4.5 時間攪拌を続ける。攪拌終了後溶媒を留去し黄色粗結晶 4 g を得る。これを冷水より再結晶して融点 113 ~ 114 °C の 3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸 2.6 g を得る。

かくしてえられた 3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸 2 g に無水メタノール 40 cc および濃硫酸 2 g を加え、4.5 時間加熱還流させる。反応後メタノールを留去し、常法のごとく処理して得られた物質をリグロインまたは n-ヘキサンより再結晶し融点 68 ~ 69 °C の 3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸メチルエステル 1.4 g を得る。本品は文献未知の化合物で分析値は次のごとし。

分析値 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ = 289.14 として

計算値 O : 45.69 % H : 4.53 %

実験値 O : 45.93 % H : 4.68 %

かくしてえられた 3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸メチルエステル 3 g をメタノール 30 cc に溶解し、これにヒドラジンヒドレート 3 g を加え、水浴上 2.5 時間加熱還流後熱時濾過し、放冷すると結晶が析出する。これを吸引濾過し、3, 4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒドラチッドの粗結晶 2.83 g を得る。これをメタノールより再結晶して融点 165 ~ 168 °C の白色針状晶 2.2 g を得る。最終段階における収率は 73.3 %

分析値 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ = 260.13 として

計算値 O : 41.54 % H : 4.53 % N : 9.69 %

実験値 O : 41.38 % H : 4.65 % N : 9.99 %

実施例 2

3, 4-ジメトキシフェニル酢酸を常法にしたがつてエステル化して得た 3, 4-ジメトキシフェニル酢酸エチルエステル 0.5 g をクロロホルム 20 cc に溶解し、これに臭素 0.42 g を溶かしたクロロホルム溶液 18 cc を氷冷下攪拌しながら 30 分を要して滴下する。反応後

クロロホルム層を水洗し、ついで5%重曹水、パイボ水溶液でそれぞれ洗滌後塩化カルシウム乾燥し、溶媒を溜去し、結晶をn-ヘキサンより再結晶し、融点66~68℃の3,4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸エチルエステルの無色針状晶0.6gを得る。

かくして得られた3,4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸エチルエステル0.4gにヒドラジンヒドレート0.4gおよびエタノール50ccを加えて水浴上7時間加熱還流後これを放冷すると対応するヒドラチッドが析出する。

これをメタノールより再結晶すると融点167~168℃の白色針状晶0.224gを得る。収率は最終段階において65%、本品は実施例1において得られた3,4-ジメ

トキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒドラチッドと混融するも融点の降下はなし。

特許請求の範囲

1 本文に詳述せるごとく3,4-ジメトキシフェニル酢酸に臭素を作用せしめ、ついでエステル化し、さらにヒドラジンヒドレートを作用せしめることと特徴とする3,4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒドラチッドの製法。

2 本文に詳述せるごとく、3,4-ジメトキシフェニル酢酸をエステル化し、ついで臭素を作用せしめてブロム化し、さらにヒドラジンヒドレートを作用せしめることを特徴とする3,4-ジメトキシ-6-ブロモフェニル酢酸ヒドラチッドの製法。